

Beschreibung

Verfahren und Plasmatron zur Herstellung eines modifizierten Materials sowie entsprechend modifiziertes Material

Die vorliegende Erfindung betrifft zunächst ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Materials. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Plasmatron zur Herstellung eines modifizierten Materials sowie ein entsprechendes Material. Dabei kann es sich beispielsweise um modifizierte Kohlenstoffmaterialien oder andere oxidierbare Materialien handeln. Im weiteren Verlauf wird die Erfindung zur besseren Verdeutlichung verschiedentlich anhand von modifiziertem Kohlenstoffmaterial beschrieben, wobei die Erfindung natürlich nicht auf die beschriebenen Beispiele beschränkt ist.

Anfang der neunziger Jahre wurden Lithium-Ionen-Akkumulatoren kommerziell eingeführt. Diese weisen gegenüber vorbekannten Alkali-Mangan-Batterien oder Nickel-Cadmium Akkumulatoren eine höhere Ladungsdichte und ein besseres Energieabgabeverhalten auf. Je nach Temperatur, Entladestrom und Entladespannung ist das Verhalten recht unterschiedlich. Lithium-Ionen Akkumulatoren sind aber in der Regel viel leichter, wodurch eine höhere Energiedichte resultiert. Die Anode wird aus Kohlenstoff, einem „leichten“ Material gefertigt.

Bei diesem Akkumulatortyp wird als Kathodenmaterial überwiegend LiCoO_2 verwendet. Die Anode besteht beispielsweise aus Graphit, in welches während des Ladevorgangs des Akkumulators aus der Kathode einwandernde Lithium-Ionen reversibel eingelagert werden können. Es gibt jedoch auch Li-Ionen Akkumulatoren, die nicht aus Graphit bestehen, sondern aus anderen Kohlenstoff-Materialien wie beispielsweise Hard Carbon, einem Gemisch verschiedener Kohlenstoff-Materialien, oder dergleichen.

Als Elektrolyt werden bei dieser Art von Akkumulatoren meist hochreine organische Lösungsmittel wie zum Beispiel Ethylencarbonat oder Propylencarbonat verwendet, denen lithiumhaltige Leitsalze, wie beispielsweise LiClO_4 , zugefügt sind. Heutzutage
5 wird meistens LiPF_6 verwendet; ein Standard-Elektrolyt besteht zum Beispiel aus einem Gemisch aus Ethylen- und Dimethylcarbonat (1:1) mit LiPF_6 (1 molar).

Lithium-Ionen-Akkumulatoren werden vor allem in tragbaren Geräten, zum Beispiel Videokameras, Funktelefonen, tragbaren Computern, Digitalfotoapparaten und
10 dergleichen eingesetzt, wo neben einem minimierten Platzbedarf auch eine hohe Energiedichte gefordert wird. Außerdem werden Lithium-Ionen-Akkumulatoren auch für den Einsatz in Automobilen entwickelt, um dem stark gestiegenen Strombedarf moderner Fahrzeuge gerecht zu werden. Einige Hersteller entwickeln auch neue Batterien/Akkus, beispielsweise für das zukünftige 40 V Bordnetz der Fahrzeuge.

15 Der Trend der Geräteentwicklung führt unter anderem zur Miniaturisierung und zu verschiedenen neuen kleinen, tragbaren Geräten, die alle leichte und schnell nachladbare Stromquellen benötigen, etwa Notebooks, PDAs, Handys und dergleichen. Auch die Kombination von Kamera und Handy sowie neue
20 Übertragungsstandards, wie etwa UMTS, können höheren Energieverbrauch verursachen.

Viele Batteriehersteller entwickeln daher bessere Elektrodenmaterialien, die sowohl eine höhere Zyklenstabilität als auch eine geringere irreversible Kapazität aufweisen
25 sollen.

Bei Li-Ionen Akkumulatoren wird während der ersten Ladezyklen (ist meistens nach dem ersten Zyklus bereits abgeschlossen) ein geringer Teil des Lithiums irreversibel an der Oberfläche der Anode gebunden. Dabei entsteht in komplexen chemischen
30 Reaktionen ein Gemisch aus Lithiumoxid und hochpolymeren Abbauprodukten des Elektrolyten, die sogenannte „Solid Electrolyte Interface“ (SEI). Daran sind auch Verunreinigungen und Oberflächengruppen mit Heteroatomen des Kohlenstoff-

Materials beteiligt. Diese SEI ist für die Funktion der Lithium-Ionen-Akkus unabdingbar, da sie nur die Lithium-Ionen, aber nicht die Elektrolyt-Moleküle durchlässt. Ziel ist eine möglichst dünne, festhaftende und flexible Schicht zu erzeugen.

5

Möglichst dünn sollte die Schicht deshalb sein, da es sich um eine irreversible Reaktion handelt, das heißt, das Lithium wird von der Kathode geliefert und ist für weitere Zyklen nun nicht mehr zugänglich.

10

„Festhaftend und flexibel“ ist deshalb erwünscht, da während der Lithium-Intercalation das Volumen des Materials deutlich zunimmt. Dies muss die SEI mitmachen, ohne abzublätern oder porös zu werden, da sonst Lösungsmittelmoleküle (Elektrolyt) mit zwischen die Graphenschichten eingelagert werden und dies zu einem Aufplatzen der Schichten („Exfoliation“) und damit zu einer deutlichen Abnahme der Kapazitäten und der Zyklenstabilität führt.

15

Irreversibel gebundene Lithium-Ionen nehmen an den weiteren Lade- und Entladezyklen nicht mehr teil. Der dadurch entstehende Kapazitätsverlust des Akkumulators wird durch einen Überschuss an Kathodenmaterial bei der Herstellung des Akkumulators kompensiert, was jedoch zu einer Gewichtszunahme des Akkumulators und damit zu einer bezogen auf Gewicht oder Volumen verringerten spezifischen Energiedichte der Akkumulatorzelle führt.

20

Reiner Graphit hat eine perfekte Schichtstruktur und kann zwischen die Graphenschichten Lithium-Ionen einlagern. Dabei ist jedes Lithiumion von sechs Kohlenstoffatomen umgeben. Es wird immer eine Zwischenschicht komplett mit Li-Ionen aufgefüllt, aber als nächstes wird zunächst nicht die direkt benachbarte Schicht aufgefüllt sondern eine weiter entfernte. Erst zum Schluss werden die benachbarten Schichten aufgefüllt. Wenn zwischen alle Graphenschichten Lithium-Ionen eingelagert sind entsteht die Verbindung LiC_6 ; bei nicht vollständiger Einlagerung können natürlich auch andere stöchiometrische Verhältnisse entstehen, beispielsweise LiC_8 , LiC_{12} und dergleichen.

25

30

Die Verbindung LiC_6 entspricht einer Kapazität von 372 mAh/g, dies ist das maximal mögliche für graphitische Kohlenstoffe. Nicht-graphitische Kohlenstoffe können z.T. durch andere Einlagerungsmechanismen höhere Speicherwerte erreichen.

5

Aufgrund des oben beschriebenen Effekts irreversibler SEI-Filmbildung haben gegenüber diesem theoretischen Wert praktisch verwendbare Graphitelektroden eine spezifische Kapazität von nur etwa 300 - 320 mAh/g, so dass eine Kapazitätsminderung von 50 - 70 mAh/g auf die Ausbildung des SEI-Films

10 zurückzuführen ist.

In einigen der kommerziell erhältlichen Li-Ionen Akkus wird MCMB (meso carbon microbeads) verwendet. Es wird mit einem geeigneten Binder (beispielsweise PVDF) und Leitrüß zur Elektrodenmasse verarbeitet. Andere Hersteller verwenden Hard
15 Carbons oder Gemische verschiedener Kohlenstoff-Materialien. MCMB bestehen aus Kohlenstoff-Partikeln, die wiederum zu größeren sphärischen Teilchen zusammengebacken sind (1-80 μm). Solche mit MCMB-Anoden versehene Zelle erreichen eine spezifische Kapazität im Bereich von etwa 350 mAh/g. Nachteilig bei MCMB ist der hohe Preis, weshalb nach möglichst gleichwertigen, jedoch
20 preiswerteren Materialien gesucht wird.

Die Herstellung von MCMB erfolgt durch ein sehr aufwendiges Mehrstufenverfahren, was die hohen Kosten bedingt. Als weiterer Nachteil tritt hinzu, dass das MCMB-Material aufgrund von Umweltauflagen nicht in Europa produziert werden kann.

25

Allgemeines Ziel bei weiteren Verbesserungen von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist neben der Kostensenkung, eine Erhöhung der Energiedichte zu erreichen, die irreversiblen Li-Verluste zu senken, eine hohe Zyklenstabilität zu erreichen sowie einen sicheren Betrieb der Zellen zu ermöglichen. Um eine hohe Energiedichte in
30 den Zellen erreichen zu können, muss der Verbrauch von Li für die Ausbildung des SEI-Films auf ein Mindestmaß gesenkt werden. Die SEI ist für die Funktion jedoch unabdingbar, sollte aber dünn und festhaftend sein (siehe oben). Die Bildung der SEI

hängt von vielen Faktoren ab, etwa Verunreinigungen, Elektrolyt-Typ, Zusatzstoffe zum Elektrolyt (beispielsweise Vinylcarbonate), Oberflächenbeschaffenheit des Kohlematerials (Oberflächengruppen, Rauigkeit, Zugänglichkeit der „edge-sites“, amorpher Kohlenstoff), BET-Oberfläche und dergleichen.

5

Daher ist es unbedingt nötig die Form und die Oberflächengruppen der Kohlenstoff-Teilchen derart zu beeinflussen, daß eine geringe BET-Oberfläche und eine abgerundete Form zustandekommt, wodurch sowohl eine geringe irreversible Kapazität, als auch eine hohe Zyklenzahl erreicht werden kann.

10

Ein vorbekannter Ansatz zur Verbesserung von Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien besteht in der Modifizierung der Graphitoberfläche durch Erzeugung funktioneller Gruppen mittels einer Gas- oder Flüssigphasenoxidation, der eine Hochtemperaturbehandlung nachgeschaltet ist. Eine Oxidation erhöht den Anteil der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen und verstärkt dadurch die Bildung der SEI. Als Ergebnis dieser Behandlung bilden sich an den Graphitkanten der Partikel geschlossene Strukturen (Die geschlossenen Strukturen bilden sich während der Hochtemperaturbehandlung (HTT), ca 2500 °C), die der „platelet“-Struktur von GNF (graphite nanofiber) oder der Spitze von Nanotubes ähnlich sind und als „nanoterminated surface structure“ (NTSS) bezeichnet werden (Moriguchi et al., J. Appl. Phys. 88 (2000), Seite 6369 ff, Physica B 323 (2002), Seite 127 ff).

15

20

25

30

Ein weiterer Ansatz zur Oberflächenmodifizierung von Kohlenstoffmaterialien besteht in einer Hochtemperaturbehandlung in einer Argonatmosphäre, wodurch eine Art von Reinigung der Oberfläche erreicht werden soll, und der nachfolgenden Reaktion der Graphitoberfläche mit reaktiven Molekülen wie NH_3 , O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , C_2H_2 und so weiter. Neben der chemischen Modifizierung der Oberfläche können die reaktiven Gase auch zur Modifizierung der Oberflächenmorphologie beitragen (Buqa. et al., J. Power Sources 97 - 98 (2001), Seite 122 ff).

Noch ein weiterer im Stand der Technik bekannter Ansatz ist die nasschemische Behandlung von Kohlenstoffmaterialien mit starken Säuren oder Laugen. So wird

zum Beispiel durch die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure die Graphitoberfläche dahingehend modifiziert, daß eine dichte Schicht sauerstoffhaltiger Oberflächenstrukturen erzeugt wird, die zur Anhebung der reversiblen Kapazität von im getesteten Fall 251mAh/g auf 335 mAh/g sowie zu einer sehr hohen

- 5 Zyklenstabilität führt (Wu et al., J. Power Sources 111 (2002), Seite 329 ff). Bei der naßchemischen Oxidation entstehen an der Kohleoberfläche viele sauerstoffhaltige Gruppen, die die Bildung von Lithiumoxid während der SEI-Bildung verstärken und somit zur Ausbildung einer dicken SEI-Schicht und damit zu einer hohen irreversiblen Kapazität führen.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein modifiziertes Material, insbesondere ein Kohlenstoffmaterial, mit verbesserten Eigenschaften und kostengünstig zur Verfügung zu stellen.

- 15 Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1, ein Plasmatron gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 13, einem Kohlenstoffmaterial gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 20 und 21, sowie durch eine Verwendung eines Kohlenstoffmaterials gemäß den unabhängigen Patentansprüchen 25 und 28. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen, Aspekte und
- 20 Details der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den beigefügten Zeichnungen. Merkmale und Details, die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben sind, gelten dabei selbstverständlich auch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Plasmatron, dem erfindungsgemäßen Kohlenstoffmaterial und der
- 25 erfindungsgemäßen Verwendung, sowie jeweils umgekehrt.

- Der Erfindung liegt das Prinzip zugrunde, eine Oberflächenmodifizierung von einem Material durch Behandlung mit einem thermischen Plasma bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck durchzuführen. Dabei kann es sich beispielsweise, jedoch
- 30 nicht ausschließlich, um modifizierte Kohlenstoffmaterialien und andere oxidierbare Materialien handeln.

Denkbar ist auch, Metalle oder andere Materialien mit einer dünnen Oxidschicht zu überziehen, um ihre magnetischen, optischen oder Haftungseigenschaften zu modifizieren.

- 5 Dementsprechend ist die Erfindung gemäß dem ersten Aspekt gerichtet auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Materials, welches die folgenden Schritte aufweist:
- Erzeugen eines Hochfrequenzfeldes in einer Kammer eines Plasmatrons;
 - Einleiten eines Plasmagases in die Kammer;
 - 10 -Erzeugen eines Plasmas mit dem Plasmagas durch das Hochfrequenzfeld; und
 - Einleiten von Ausgangsmaterial in das Plasma.

Anschließend wird das behandelte Material entfernt.

- 15 Es versteht sich, dass die verschiedenen hier vorgestellten Schritte nicht als eine zeitliche Aufeinanderfolge anzusehen sind, sondern lediglich den logischen Ablauf des Verfahrens wiedergeben sollen. Es handelt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Verfahren, dass nicht nur einem Chargen-, sondern auch einem kontinuierlichen Betrieb zugänglich ist, sofern das Ausgangsmaterial kontinuierlich
- 20 zugeführt und das modifizierte Material kontinuierlich entnommen wird. Damit finden alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens gleichzeitig statt. Die verschiedenen Schritte sind jedoch voneinander abhängig, da nur bei existierendem Hochfrequenzfeld und eingeleitetem Plasmagas ein Plasma erzeugt werden kann, und nur bei existierendem Plasma die Modifizierung des Materials vorgenommen
- 25 werden kann.

- Die Erfindung ist nicht auf bestimmte Arten von Plasmen beschränkt. Das Plasma ist aus allen möglichen Gasen erzeugbar, auch reduzierende Gase sind möglich. Aber Sauerstoffpartialdruck ist für die Sphäroidisierung und zur Erzeugung
- 30 sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen zwingend notwendig, so dass das Plasma vorzugsweise sauerstoffhaltig ist. Bei Verwendung anderer Gase sind andere

Oberflächengruppen erzeugbar, wie zum Beispiel -C-H-, oder -C-NH_x-terminierte Oberflächen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, verschiedenste Materialien zu
5 modifizieren. Vorzugsweise können mit dem Verfahren Kohlenstoffmaterialien
modifiziert werden. Allerdings sind generell alle Materialien geeignet, die sich mit
Sauerstoff umsetzen (oxidieren) und deren Oxidationsprodukte im Plasma flüchtig
sind. Bei Kohlenstoff ist dies CO₂. Es ist aber auch denkbar, dieses Verfahren auf
10 Stoffe anzuwenden, deren Oxidationsprodukte nicht flüchtig sind und dann auf der
Oberfläche haften bleiben und eine Oxidschicht bilden, beispielsweise bei Silizium,
Titan, Aluminium und dergleichen. Dies würde dann aber nicht unbedingt zu
sphärischen Teilchen führen.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von modifiziertem
15 Kohlenstoffmaterial geeignet, welches graphitische und/oder nicht-graphitische
Kohlenstoffanteile und gegebenenfalls auch Kohlenwasserstoffanteile aufweist.

Gegenstand des Verfahrens ist insbesondere die Modifizierung von
Kohlenstoffmaterial mit den Zielen:

- 20 - Sphäroidisierung von unregelmässig geformter Partikeln. Materialien die im
Plasmastrahl schmelzen können, bilden durch die Oberflächenspannung
sphärische, kugelförmige Partikel (Metalle, Oxide und so weiter).
- Materialien, die nicht schmelzen, wie beispielsweise Kohlenstoff, aber
flüchtige Oxidationsprodukte bilden (CO, CO₂) sollten sich auch
25 sphäroidisieren lassen. Dabei werden die Kanten der Partikel bevorzugt
oxidiert, im Ergebnis erhält man sphäroidisierte (abgerundete) Partikel. Dieses
wird im thermischen Plasma getan, in dem man ein Plasma mit einem
bestimmten Sauerstoffpartialdruck verwendet. Der Sauerstoffpartialdruck, im
Fall von Kohlenstoff, ist essentiell.
- 30 - Gleichzeitig werden auf der Oberfläche O-haltige funktionelle Gruppen (-OH, -
COOH, -CHO) erzeugt, die bei Verwendung dieser modifizierten C-Materialien

als Anodenmaterial in Li-Ionen-Akkus, die Ausbildung der SEI-Schicht beeinflussen.

- Gleichzeitig wird die Porenstruktur des C-Materials verändert, wobei auch Meso- und Mikroporen erzeugt werden.

5

Vorzugsweise kann es sich bei dem zu modifizierenden Kohlenstoffmaterial allgemein um Kohlenstoffpulver verschiedenster Körnung handeln. Das Verfahren ist nicht auf Nanomaterialien beschränkt und auch nicht nur auf Graphit. Vielmehr können alle Kohlenstoff-Materialien (Hard-, Soft-Carbons, graphitische und nicht-graphitische Kohlenstoffe, ebenso wie Kohlenstoff-Nano-Fasern und -Nanotubes) nach diesem Verfahren modifiziert werden, und zwar im Sinne der Erzeugung der Oberflächengruppen und veränderter Porenstruktur. Aber die Sphäroidisierung im Sinne des Abbrennen der Kanten ist nur für oxidierbare und auf die Entstehung flüchtiger Reaktionsprodukte anwendbar, sowie auch diverse andere Stoffe wie Metalle, Silizium, und so weiter.

10

15

Das verwendete Kohlenstoffmaterial kann unterschiedlichen Quellen entstammen, wie beispielsweise Naturkohle, Naturgraphit, Graphit, Hard Carbons, Soft Carbons, graphitisierbare und nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe Anthrazite oder dergleichen.

20

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine thermische Behandlung der Ausgangsmaterialien durchgeführt. Dabei werden durch Oxidation, bevorzugt an den Kanten des Materials - etwa der Graphitpartikel - sphärische Partikel erhalten.

25

Bei der thermischen Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff können beispielsweise auch nicht-graphitische Kohlenstoffmaterialien im Vergleich zu graphitischen Kohlenstoffmaterialien bevorzugt oxidiert werden. Das bedeutet, dass der Graphitanteil erhöht wird (Graphit, vor allem Naturgraphit, enthält immer einen gewissen Anteil an nicht-graphitischen Kohlenstoffmaterialien). Mit der Verringerung der Nicht-Graphit-Kohlenstoffanteile wird ein Produkt mit höherem Wert erhalten.

30

Bei der thermischen Behandlung im Plasma werden aber auch bestimmte nicht-graphitische Kohlenstoffe graphitisiert, so dass sich auf diesem Wege auch der Graphitanteil erhöht. Dadurch kann ein Produkt mit verbesserter Reinheit erhalten werden.

5

Vorzugsweise erfolgt das Einleiten von Ausgangsmaterial, beispielsweise Kohlenstoffmaterial, durch Einblasen von Ausgangsmaterialpartikeln in die Kammer mit einem Fördergas. Als Fördergas wird vorzugsweise Argon verwendet, es sind aber auch beliebige andere Gase, auch reaktive Gase, einsetzbar.

10

Es ist ebenfalls möglich, statt kleiner Partikel größere Körner oder sogar Pellets zu verwenden, sofern an ihnen eine Oberflächenmodifizierung durchgeführt werden soll. Auch ist es möglich, auf das Fördergas zu verzichten und das Ausgangsmaterial, beispielsweise Kohlenstoffmaterial, auf andere geeignete Weise in dem Bereich des Plasmas zu fördern.

15

Die Körnung des Materials ist eigentlich beliebig, so dass das Verfahren auch mit kleineren Teilchen im Submikrometer bis Nanobereich funktioniert. Vorzugsweise liegt die Körnung zwischen 5 - 80 μm , kann jedoch auch kleiner und größer sein, sofern dies für eine bestimmte Anwendung notwendig oder vorteilhaft ist. Sphärodisierte Teilchen im Nanometerbereich sind beispielsweise für optoelektronische Anwendungen interessant.

20

Das Verfahren kann bei einem beliebigen Druck durchgeführt werden. Das Verfahren kann sich aber dadurch auszeichnen, dass es vollständig bei Normaldruck oder fast bei Normaldruck durchgeführt werden kann. Dies hat den Vorteil, dass man mit einem offenen System arbeiten kann, das einen kontinuierlichen Betrieb gestattet und die Entnahme der Produkte ohne Unterbrechung des Verfahrens erfolgen kann. Weiterhin kann die Einleitung der verschiedenen Gase problemlos erfolgen.

25

30

Die Möglichkeit zur Durchführung des Verfahrens bei Normaldruck ist wichtig, den Sauerstoffpartialdruck kann man durch Zumischen von Inertgas verringern oder durch Zumischen von Sauerstoff erhöhen.

- 5 Darüber hinaus ist die Erzeugung eines Vakuums oder von Druck (verbunden mit sehr hohen Investitionskosten) nicht notwendig, was unter ökonomischen Gesichtspunkten interessant ist.

- Grundsätzlich kann die Einleitung des Materials an verschiedenen Stellen des
10 Plasmatröns erfolgen, je nach Reaktionsbedingungen. Das bedeutet, dass die Einleitung nicht auf bestimmte Stellen beschränkt ist. Beispielsweise wird das Ausgangsmaterial, etwa das Kohlenstoffmaterial, unmittelbar an einem Anfang des Hochfrequenzfeldes beziehungsweise des Plasmas in die Kammer eingeleitet. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass ein Zuleitungsrohr bis unmittelbar
15 vor oder sogar in den Bereich des Plasmas geführt wird und an einem offenen Ende des Zufuhrleitungsrohrs die Materialpartikel, beispielsweise die Kohlenstoffpartikel, oder anderes geeignetes Kohlenstoffmaterial abgegeben werden. Da es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise um ein kontinuierlich ablaufendes Verfahren handelt und damit nicht nur der Zufuhr, sondern auch der Abfuhr des
20 Materials Rechnung getragen werden muss, und der gewünschte Effekt an beispielsweise Materialpartikeln zudem durch die Verweildauer des Materials im Plasma bestimmt ist, wird das Material vorzugsweise durch einen Einleitdruck des Fördergases durch das Plasma hindurchgeleitet und verlässt nach einer definierten Durchleitzeit im Plasma auf der einer Einleitseite des Plasmas im wesentlichen
25 gegenüber liegenden Seite das Plasma.

- Unter einer Einleitseite ist hierbei eine Endfläche des Plasmas zu verstehen (das heißt eine Fläche, jenseits von der das Plasma unter einer bestimmte Konzentration bleibt), an der das Ausgangsmaterial, beispielsweise Kohlenstoffmaterial, dem
30 Plasma zugeführt, also eingeleitet wird. Das Ausgangsmaterial durchquert im Allgemeinen auf einer durch verschiedenen Größen wie Eigenschaften des Ausgangsmaterials (unter anderem Dichte, Durchmesser, Morphologie),

Einleitbedingungen und/oder Plasmaparametern definierten Bahn das Plasma und tritt an einer im wesentlichen gegenüberliegenden Seite wieder aus dem Plasma aus. Durch die bereits im vorigen Satz genannten Bedingungen wird die Verweilzeit und damit die Dauer der Modifikationsbehandlung des Materials eingestellt.

5

In einer weiteren Variante kann das Material auch unterhalb eines Induktors des Plasmatrons dem Plasma zugeführt werden. Dieses kann beispielsweise radial oder tangential von außen senkrecht zur Plasmaachse erfolgen. Das Ausgangsmaterial durchquert auch hier im Allgemeinen auf einer durch verschiedenen Größen wie

10 Eigenschaften des Ausgangsmaterials (unter anderem Dichte, Durchmesser, Morphologie), Einleitbedingungen und/oder Plasmaparametern definierten Bahn das Plasma und tritt an einer im wesentlichen senkrecht zur Achse der Zuführungsrichtung liegenden Seite wieder aus dem Plasma aus. Die Verweilzeit wird auch hier durch alle anderen Prozessparameter mitbestimmt.

15

Natürlich kann Material auch mehrfach oder an mehreren Orten eingeleitet werden, etwa um unterschiedliche Schichten zu erzeugen (für Composite-Materialien) oder um eine Reaktion zu vervollständigen.

20 Das Verfahren gemäß der Erfindung kann weiterhin dadurch gekennzeichnet sein, dass es den weiteren Schritt aufweist, Separieren des modifizierten Materials, beispielsweise Kohlenstoffmaterials, in der Kammer mittels eines mechanischen Filters, oder eines Zyklons, oder eines anderen bekannten Trennverfahrens, oder auch durch kontinuierlich arbeitende Filtersysteme (Abscheider). Als mechanischer

25 Filter wird vorzugsweise ein Textil- oder Metallfilter mit einer für das Syntheseprodukt geeigneten Porengröße (Maschenweite) verwendet. Es kann zur Entnahme des Produktes von der Syntheseapparatur abgenommen werden.

Neben der Verweilzeit des Materials im Plasma ist auch das Vorhandensein von

30 Sauerstoff maßgeblich für das Ergebnis der Modifikationsbehandlung. Daher ist es bevorzugt, dass das Plasmagas einen definierten Sauerstoffpartialdruck,

insbesondere von 10 bis 10.000 Pa aufweist. Insbesondere wird ein Partialdruck von etwa 2.000 Pa bevorzugt.

Die Effekte Späroidisierung, selektive Oxidation und Graphitisierung laufen
5 vorzugsweise parallel ab und lassen sich nicht voneinander trennen.

Der Sauerstoffgehalt im Plasmagas beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Volumen-%, um die gewünschten Modifikationen des Materials erzeugen zu können; und beträgt in besonders bevorzugten Ausführungsformen um 2 Volumen-%.

10

Das Plasmagas kann aus unterschiedlichsten Gasarten und Gaszusammensetzungen bestehen. Neben Sauerstoff enthält das Plasmagas vorzugsweise als weiteren Gasbestandteil ein möglichst inertes Gas, beispielsweise ein Edelgas wie Helium oder Neon. Ganz besonders wird als verwendbares Edelgas
15 Argon bevorzugt, weil es zur Initialisierung des Plasmas benötigt wird und darüber hinaus preisgünstig ist.

Die Reaktion kann weiterhin mittels eines Reaktionsgases und/oder eines Quenchgases beeinflusst werden, welches in die Kammer eingeleitet wird. Bei dem
20 Reaktionsgas kann es sich beispielsweise um Sauerstoff handeln. Das Reaktionsgas Sauerstoff reagiert, in diesem Fall im Sinne einer chemischen Reaktion (Oxidation von Kohlenstoff zu CO und CO₂), mit den Materialpartikeln, beispielsweise den Kohlenstoffpartikeln, wobei zusätzlich zu dem Materialabtrag (Sphäroidisierung) eine Modifizierung erfolgt (Erzeugung funktioneller Gruppen, Erzeugung von Poren,
25 Veränderung der Morphologie). Das Quenchgas dient dem schnellen Abkühlen der Gase, die das Plasmatron verlassen. Damit wird die Temperatur der Partikel schnell abgesenkt und man kann bestimmte Zustände der Partikel, die sich beim langsamen Abkühlen verändern würden, einfrieren (Einfrieren von Hochtemperaturphasen, Quenchgeschwindigkeit bis 10⁸ K/s).

30

Durch diese zusätzlichen Gase, die bedarfsweise hinter dem eigentlichen Plasmabereich seitlich des Graphitmaterialstroms der Kammer zugeführt werden,

kann auch erreicht werden, dass die Partikeloberfläche in geeigneter Weise modifiziert wird (Nanoporosität).

Das an die Kammer angelegte Hochfrequenzfeld zur Erzeugung des Plasmas in
5 einem bestimmten vorgegebenen Bereich weist vorzugsweise eine Frequenz in einem Bereich von 1 - 30 MHz, beispielsweise von 4 MHz auf.

Die Erfindung ist weiterhin auf ein System zur Herstellung eines solchen modifizierten Materials, beispielsweise eines Kohlenstoffmaterials, gerichtet. Hierbei
10 gilt alles für das erfindungsgemäße Verfahren oben ausgeführte sinngemäß und umgekehrt, sodass wechselseitig Bezug genommen wird.

Die Erfindung ist daher gerichtet auf ein Plasmatron zur Herstellung eines modifizierten Materials (beispielsweise modifizierte Kohlenstoffmaterialien und
15 andere oxidierbare Materialien), welches aufweist:

Eine Kammer, einen an zumindest einem Bereich der Kammer angeordneten Hochfrequenzinduktor, eine Gaszuleitung zum Einleiten eines Plasmagases in den Bereich eines vom Hochfrequenzinduktor erzeugten Hochfrequenzfeldes und eine
20 Materialzuleitung zum Einblasen von Kohlenstoffmaterial mit einem Fördergas in das vom Hochfrequenzinduktor mit dem Plasmagas erzeugte Plasma. Die Kammer kann eine für Plasmatrone übliche Kammer, beispielsweise aus einem Glas-, Keramik- beziehungsweise Quarzmaterial, sein. Auch der Hochfrequenzinduktor kann ein
25 dreiwindiger Induktor sein.

Die Zuleitungen bestehen aus für Plasmatrone üblichen Materialien in der für die Erfindung spezifischen Anordnung zur Durchführung von beispielsweise dem oben
beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren.

30

Insbesondere wird es bevorzugt, dass die Materialzuleitung für das Ausgangsmaterial, beispielsweise das Kohlenstoffmaterial, bis an den Rand des vom

Hochfrequenzinduktor erzeugten Plasmas reicht. Dies bewirkt, dass das Material vollständig in das Plasma gelangen kann und nicht Teile davon an die Wandung des Plasmatrons gespült werden. Die Materialzuleitung ist vorzugsweise mit einem Pulverförderer zum Erzeugen eines Graphitmaterial-Gas-Gemischs verbunden, der mit einem Fördergas betrieben wird. Ein Pulverförderer ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Vorrichtung, die das Pulver homogen mit einem Trägergasstrom vermischt und es gestattet, dieses Gemisch kontinuierlich mit einem konstanten Volumenstrom zu transportieren. Der Hochfrequenzinduktor ist vorzugsweise mit einem Energiegenerator zum Erzeugen von Hochfrequenzstrom verbunden, der Energie zur Erzeugung eines Plasmas in die Kammer einkoppeln kann. Der Hochfrequenzgenerator kann beispielsweise eine Frequenz im beim erfindungsgemäßen Verfahren beschriebenen Bereich, insbesondere bei 4 MHz, aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Plasmatron weiterhin eine Gaszuleitung zum Einleiten eines Reaktionsgases und/oder eines Quenchgases, die von der Einleitseite des Plasmas aus hinter dem Induktor angeordnet ist. Die Aufgabe und Funktion dieser Gase ist weiter oben bereits beschrieben worden.

20

Das erfindungsgemäße Plasmatron weist vorzugsweise weiterhin einen mechanischen Filter zum Separieren des modifizierten Materials auf.

Des weiteren ist die Erfindung gerichtet auf ein Kohlenstoffmaterial. Dieses Kohlenstoffmaterial ist ein durch Plasma- und Sauerstoffeinwirkung mit modifizierten Kanten versehenes beziehungsweise ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren oder mit dem erfindungsgemäßen Plasmatron herstellbares Kohlenstoffmaterial.

Das Kohlenstoffmaterial hat vorzugsweise modifizierte Kanten, die im Vergleich zu unmodifizierten Kanten, beispielsweise eines Graphit Ausgangsmaterials, das dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen werden soll, eine gerundete Form aufzuweisen. Meist kann man bei Kohlenstoffmaterialien nicht direkt von einer

30

„Kante“ sprechen. Die Oxidation der Oberfläche setzt immer zuerst an den sogenannten „edge-sites“ an (Enden der Graphenschichten). Dort bilden sich sauerstoffhaltige Gruppen z.B. -COOH , die unter den Reaktionsbedingungen dann CO_2 abspalten. Somit wird das Material an diesen Stellen abgebrannt. Befindet sich nun an einer solchen Stelle eine hervorstehende Kante wird die Oxidation von beiden Seiten erfolgen und das Material wird an dieser Stelle abgerundet. Die BET-Oberfläche verringert sich und die „edge-sites“ sind von Verunreinigungen (zum Beispiel sauerstoffhaltige Gruppen oder amorphem Kohlenstoff) gereinigt, wodurch die Lithium-Intercalation erleichtert wird.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Kohlenstoffmaterial eine im Vergleich zu unbehandeltem Ausgangskohlenstoffmaterial verringerte irreversible Aufnahmekapazität für Alkali und/oder Erdalkalitionen auf, beispielsweise für die in Batterien verwendeten Lithium-Ionen. Dies bedeutet, dass die Ausbildung von SEI-Filmen bei der ersten Inbetriebnahme einer, mit einer entsprechenden erfindungsgemäßen Kohlenstoffmaterial versehenen Anode einer Batterie gegenüber bisherigen mit MCMB aufgebauten Anoden verringert ist.

Vorzugsweise weist das erfindungsgemäße Kohlenstoffmaterial eine BET-Oberfläche $\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. „BET“ ist die Abkürzung für „Brunauer-Emmett-Teller“, nach den Erfindern dieser Oberflächenbestimmungsmethode. Diese Eigenschaft wird insbesondere für Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren gefordert.

Bei dem Kohlenstoffmaterial kann es sich beispielsweise um ein Kohlenstoffmaterial handeln, welches graphitische und/oder nicht-graphitische Kohlenstoffanteile und gegebenenfalls auch Kohlenwasserstoffanteile aufweist. Vorteilhaft, jedoch nicht ausschließlich, kann es sich um ein Graphitpulver handeln.

Schließlich ist die Erfindung noch auf eine Verwendung eines erfindungsgemäßen Kohlenstoffmaterials als Elektrodenmaterial bei einem Lithium-Ionen-Akkumulator gerichtet, wobei das Elektrodenmaterial vorzugsweise ein Anodenmaterial ist.

Die Verwendung weist vorzugsweise den Verfahrensschritt auf, dass das Kohlenstoffmaterial zu einer Anode geformt wird.

Die Erfindung ist auch auf eine Verwendung eines erfindungsgemäßen

- 5 Kohlenstoffmaterials als Zuschlagstoff für Gemenge gerichtet. Die Verwendung kann dabei dadurch erfolgen, dass dem Kohlenstoffmaterial ein Ausgangsmaterial beigemischt wird, um ein Kompositmaterial zu bilden. Als Zielkompositmaterialien können beispielsweise Metall / Kohlenstoffgemenge, Kohlenstoff / Polymergemenge und andere Mischungen in Frage kommen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren und Plasmatron führt zur Herstellung eines Kohlenstoffmaterials mit verbesserten Eigenschaften für die Interkallation von Metallen, insbesondere Lithium. Es resultiert insbesondere eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und damit eine indirekte Verbesserung der Lithium-

15

Interkalation. Die BET-Oberfläche wird kleiner und die Kohle-Oberfläche von Verunreinigungen gesäubert. Das führt zur Verkleinerung der SEI-Schicht und damit zur Verringerung der irreversiblen Kapazität. Außerdem sind die „edge-sites“ nun besser für die Lithium-Einlagerung zugänglich.

20

Es handelt sich insbesondere um ein kontinuierliches Eintopf-Verfahren zur Herstellung von qualitativ hochwertigen, modifizierten Kohlenstoffmaterialien (graphitischen und nicht-graphitischen), die zur Herstellung von Batterie-, beziehungsweise Akkumulator-Elektroden benutzt werden können. Es stellt Kohlenstoffmaterialien mit modifizierten Oberflächen hinsichtlich der

25

Oberflächengruppen, der Nanoporösität und der BET-Oberfläche bereit. Auch die Bulkeigenschaften von Graphitmaterialien, insbesondere von Graphit oder Naturgraphit aber auch von Naturkohlen ermöglichen deren Einsetzung als Elektrodenmaterial bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

30

Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines konkretisierten Ausführungsbeispiels beschrieben, wobei auf die beigefügte Zeichnung der Figur 1 Bezug genommen wird, in der ein erfindungsgemäßes Plasmatron dargestellt ist.

Das erfindungsgemäße Plasmatron 1 in der hier vorgestellten bevorzugten Ausführungsform umfasst eine mehrgliedrige, aber eintöpfige Kammer 2, beispielsweise ein Quarzrohr, einen Hochfrequenzinduktor 3 und einen Zufuhrmechanismus 4 zum Zuführen von Kohlenstoffmaterial. Die Kammer 2 weist drei verschiedene Abschnitte unterschiedlichen Durchmessers auf, einen ersten Abschnitt 5, um den herum ein im konkreten Fall dreiwindiger Induktor 6 gewickelt ist, einen Modulationsbereich 7 und einen Auffangbereich 8 mit einem an seinen Ende angebrachten Filter 9. Über zumindest eine Zuleitung 10, 11 mit in die Kammer 2 hineinreichenden Endbereichen 10A, 11A, werden die benötigten Plasmagase in die Kammer eingeblasen und gelangen danach in den Bereich des vom Induktor 6 gebildeten Hochfrequenzfelds. Das Kohlenstoffmaterial M wird über eine Materialzuleitung 12, die bis unmittelbar an die Windungen des Induktors (bei seitlicher Betrachtung) heranführt, in die Kammer 2 eingeblasen. Hierzu dient ein Pulverförderer 13, der über eine Zuleitung 14 mit einem Fördergas, beispielsweise Argon versorgt wird. Die Energieversorgung der Induktorspulen 6 erfolgt über einen Hochfrequenzgenerator 15, der so ausgelegt ist, dass das von ihm mit Hilfe der Induktorspulen erzeugte Hochfrequenzfeld in der Lage ist, die Plasmagase in ein Plasma zu verwandeln. Auf der den Zuleitungen abgewandten Seite der Induktorspulen 6 liegt der Modulationsbereich 7, in dem optional Zuleitungen 16 vorgesehen sein können, die seitlich in die Kammer hineinreichen und der Zufuhr von Reaktions- und/oder Quenschgas dienen.

Im vom Induktor erzeugten thermischen RF-Induktionsplasma mit beispielsweise einem Ar/O₂ -Gemisch als Plasmagas kann nunmehr Graphitpulver, beispielsweise - jedoch nicht ausschließlich - mit einer Körnung von 50 - 80 µm, einer Behandlung bei Normaldruck im Einstufen- und Eintopfverfahren unterzogen werden. Das verwendete Plasmatron 1 besteht beispielsweise aus einem luftgekühlten Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 50 mm, in das über den dreiwindigen Induktor 6 die Energie beispielsweise von einem 50 kW Generator 15 eingekoppelt wird. Das Graphit- oder ein anderes Kohlenstoffpulver wird über die Materialzuleitung 12 (Sonde) mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Öffnungsdurchmesser

von 2,2 mm in den „Kopf“ des Plasmas eingeblasen. Die Sondenspitze ist dabei vorzugsweise in Höhe der obersten Induktorwindung positioniert. Bei den genannten Abmessungen für ein beispielhaftes Plasmatron beträgt die Gesamtgasmenge vorzugsweise 45 Standardliter/min bei einem Ar-Gehalt von 98 Volumenprozent und
5 einem O₂ Gehalt von 2 Volumen-%. Die Generatorleistung kann typischerweise 2.5, 5 oder auch bis zu 40 kW betragen. Eine Zuführung des Kohlenstoffpulvers, beispielsweise von Graphitpulver, kann bei den oben angegebenen Dimensionen und Werten mit 35 g/h zum Plasma geschehen. Als letzter Schritt des Verfahrens wird am, der Zuleitung entgegengewandten Ende der Kammer 2 das behandelte
10 Pulver mit einem mechanischen Filter 9 von Gasstrom separiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Materials, aufweisend die folgenden Schritte:

5 Erzeugen eines Hochfrequenzfeldes in einer Kammer (2) eines Plasmatröns (1);

Einleiten eines Plasmagases in die Kammer (2);

Erzeugen eines Plasmas mit dem Plasmagas durch das Hochfrequenzfeld; und

10 Einleiten von Ausgangsmaterial in das Plasma.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung eines modifizierten Kohlenstoffmaterials, insbesondere eines Kohlenstoffmaterials, welches graphitische und/oder nicht-graphitische Kohlenstoffanteile und
15 gegebenenfalls auch Kohlenwasserstoffanteile aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Einleiten von Ausgangsmaterial durch Einblasen von Materialpartikeln in die Kammer (2) mit einem Fördergas erfolgt.

20

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial durch einen Einleitdruck des Fördergases durch das Plasma hindurchgeleitet wird und nach einer definierten Verweilzeit im Plasma auf der einer Einleitseite des Plasmas im wesentlichen
25 gegenüberliegenden Seite das Plasma verlässt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dieses bei Normaldruck oder annähernd bei Normaldruck durchgeführt wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsmaterial unterhalb eines Induktors des Plasmatrons dem Plasma zugeführt wird.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es den weiteren Schritt aufweist, Separieren des modifizierten Materials in der Kammer (2) mittels eines mechanischen Filters (9).
- 10 8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasmagas einen definierten Sauerstoff-Partialdruck, insbesondere von 10 bis 10.000 Pa aufweist.
- 15 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt 0,01 bis 10 Vol.-% beträgt.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasmagas ein Edelgas enthält.
- 20 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin ein Reaktionsgas und/oder ein Quenchgas in die Kammer eingeleitet wird.
- 25 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Hochfrequenzfeld eine Frequenz in einem Bereich von 1 bis 30 MHz aufweist.
- 30 13. Plasmatron (1) zur Herstellung eines modifizierten Materials (M), aufweisend: eine Kammer (2), zumindest einen, an zumindest einem Bereich der Kammer (2) angeordneten Hochfrequenzinduktor (3), eine Gaszuleitung (10, 11) zum Einleiten eines Plasmagases in den Bereich eines vom Hochfrequenzinduktors (3) erzeugten Hochfrequenzfeldes, und eine Materialzuleitung (4) zum

Einblasen von Ausgangsmaterial mit einem Fördergas in das vom Hochfrequenzinduktor (3) mit dem Plasmagas erzeugten Plasma.

5 14. Plasmatron gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass dieses Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweist.

10 15. Plasmatron gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Materialzuleitung (4) bis an den Rand des vom Hochfrequenzinduktor (3) erzeugten Plasmas reicht.

15 16. Plasmatron gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Materialzuleitung (4) mit einem Pulverförderer (12) zum Erzeugen eines Ausgangsmaterial-Gas-Gemischs verbunden ist.

17. Plasmatron (1) gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Hochfrequenzinduktor (3) mit einem Energiegenerator (15) zum Erzeugen von Hochfrequenzstrom verbunden ist.

20 18. Plasmatron (1) gemäß einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Gaszuleitung (16) zum Einleiten eines Reaktionsgases und/oder eines Quenchgases aufweist, die von der Einleitseite des Plasmas aus hinter dem Induktor angeordnet ist.

25 19. Plasmatron (1) gemäß einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin einen mechanischen Filter (9) zum Separieren des modifizierten Ausgangsmaterials (M) aufweist.

30 20. Kohlenstoffmaterial, mit durch Plasma- und Sauerstoffeinwirkung modifizierten Kanten.

21. Kohlenstoffmaterial, herstellbar mit dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mit dem Plasmatron (1) gemäß einem der Ansprüche 13 bis 19.
- 5 22. Kohlenstoffmaterial gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die modifizierten Kanten im Vergleich zu unmodifizierten Kanten eine gerundete Form aufweisen.
- 10 23. Kohlenstoffmaterial gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es eine im Vergleich zu unbehandeltem Ausgangs-Kohlenstoffmaterial verringerte irreversible Aufnahmekapazität für Alkali- und/oder Erdalkali-Ionen aufweist.
- 15 24. Kohlenstoffmaterial gemäß einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass dieses graphitische und/oder nicht-graphitische Kohlenstoffanteile und gegebenenfalls auch Kohlenwasserstoffanteile aufweist.
- 20 25. Verwendung eines Kohlenstoffmaterials gemäß einem der Ansprüche 20 bis 24 oder herstellbar nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 oder mit dem Plasmatron (1) gemäß den Ansprüchen 13 bis 19 als Elektrodenmaterial eines Lithium-Ionen-Akkumulators.
- 25 26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial ein Anodenmaterial ist.
27. Verwendung nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoffmaterial zu einer Anode geformt wird.
- 30 28. Verwendung eines Kohlenstoffmaterials gemäß einem der Ansprüche 20 bis 24 oder herstellbar nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12

oder mit dem Plasmatron (1) gemäß den Ansprüchen 13 bis 19 als Zuschlagstoff.

- 5 29. Verwendung gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Kohlenstoffmaterial einem Ausgangsmaterial beigemischt wird, um ein Kompositmaterial zu bilden.

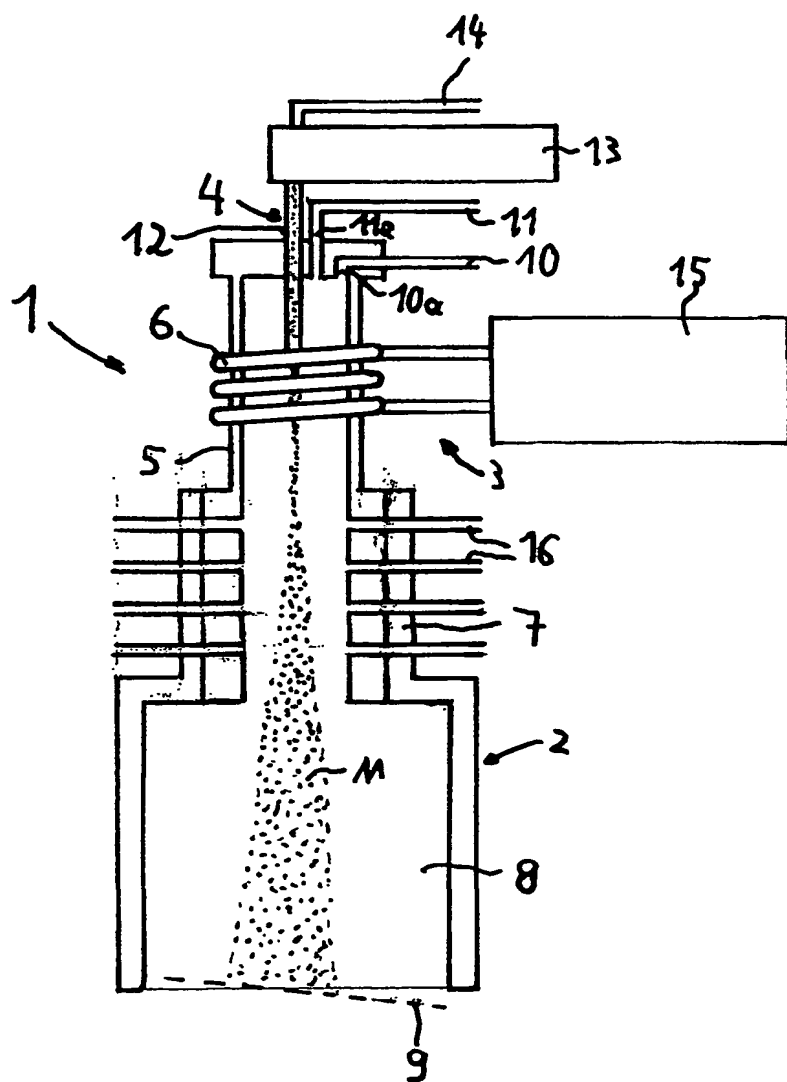


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M4/58 C04B41/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31 July 1998 (1998-07-31) -& JP 10 092432 A (TDK CORP), 10 April 1998 (1998-04-10) abstract figure 1 paragraph '0025! paragraph '0027! paragraph '0038! - paragraph '0049! ----- -/--</p>	1-29



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2005

Date of mailing of the international search report

03/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002286

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 11, 3 January 2001 (2001-01-03) -& JP 2000 223121 A (TDK CORP; NATL INST FOR RES IN INORG MATER), 11 August 2000 (2000-08-11) abstract figure 1 paragraph '0036! paragraph '0046! - paragraph '0049! paragraph '0056!</p>	1-29
X	<p>ISHIGAKI T ET AL: "THERMAL PLASMA TREATMENT OF TITANIUM CARBIDE POWDERS: PART II. IN-FLIGHT FORMATION OF CARBON-SITE VACANCIES AND SUBSEQUENT NITRIDATION IN TITANIUM CARBIDE POWDERS DURING INDUCTION PLASMA TREATMENT" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NEW YORK, NY, US, vol. 11, no. 11, November 1996 (1996-11), pages 2811-2824, XP001034396 ISSN: 0884-2914</p>	1, 3-8, 10-19
A	<p>abstract page 2811, right-hand column, last paragraph - page 2812, right-hand column, paragraph 1 figure 1; table I</p>	20, 21
X	<p>US 5 919 589 A (KAWAKAMI ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) example 2</p>	1-8, 11-19, 21, 24-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002286

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10092432	A	10-04-1998	NONE	
JP 2000223121	A	11-08-2000	NONE	
US 5919589	A	06-07-1999	JP 3359220 B2	24-12-2002
			JP 9245794 A	19-09-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002286

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M4/58 C04B41/53

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) -& JP 10 092432 A (TDK CORP), 10. April 1998 (1998-04-10) Zusammenfassung Abbildung 1 Absatz '0025! Absatz '0027! Absatz '0038! - Absatz '0049! ----- -/-	1-29

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002286

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 11, 3. Januar 2001 (2001-01-03) - & JP 2000 223121 A (TDK CORP; NATL INST FOR RES IN INORG MATER), 11. August 2000 (2000-08-11) Zusammenfassung Abbildung 1 Absatz '0036! Absatz '0046! - Absatz '0049! Absatz '0056!</p>	1-29
X	<p>ISHIGAKI T ET AL: "THERMAL PLASMA TREATMENT OF TITANIUM CARBIDE POWDERS: PART II. IN-FLIGHT FORMATION OF CARBON-SITE VACANCIES AND SUBSEQUENT NITRIDATION IN TITANIUM CARBIDE POWDERS DURING INDUCTION PLASMA TREATMENT" JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, NEW YORK, NY, US, Bd. 11, Nr. 11, November 1996 (1996-11), Seiten 2811-2824, XP001034396 ISSN: 0884-2914</p>	1,3-8, 10-19
A	<p>Zusammenfassung Seite 2811, rechte Spalte, letzter Absatz - Seite 2812, rechte Spalte, Absatz 1 Abbildung 1; Tabelle I</p>	20,21
X	<p>US 5 919 589 A (KAWAKAMI ET AL) 6. Juli 1999 (1999-07-06) Beispiel 2</p>	1-8, 11-19, 21,24-29

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 10092432	A	10-04-1998	KEINE		
JP 2000223121	A	11-08-2000	KEINE		
US 5919589	A	06-07-1999	JP	3359220 B2	24-12-2002
			JP	9245794 A	19-09-1997